

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08268794 A**

(43) Date of publication of application: 15 . 10 . 96

(51) Int. Cl.

C30B 15/20
C30B 29/06
// H01L 21/208

(21) Application number: **07100173**

(22) Date of filing: 30 . 03 . 95

(71) Applicant: **SUMITOMO SITIX CORP**

(72) Inventor: **KAJITA EIJI**
HORAI MASATAKA

(54) METHOD FOR GROWING SINGLE CRYSTAL SILICON

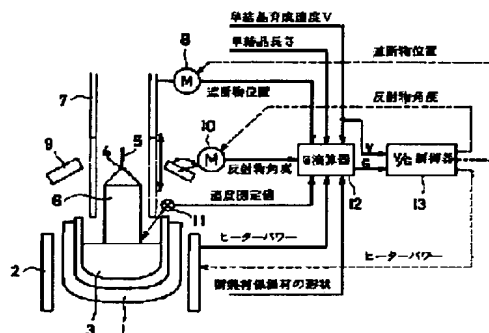
(57) Abstract:

PURPOSE: To control a position where an OSF ring is generated with high accuracy by determining the temp. distribution of the inside part of a single crystal by a temp. distribution calculation over the entire part of the furnace inside by using a heat transfer calculation, and shutting off and/or reflecting the radiation from a melt.

CONSTITUTION: The single crystal 6 pulled up from a crucible 1 is introduced into a cylindrical radiation shielding object 7 enclosed by plural radiation reflectors 9. The temp. at the point of a specific distance from the solid-liquid boundary on the surface of the single crystal 6 is then measured by a temp. measuring meter 11 and is inputted to a G arithmetic and logic unit 12. Simultaneously the position information of the radiation shielding object 7 from a driving section 8, the angle information of the radiation reflectors 9 from a driving section 10, the length and growth speed $V(\text{mm/min})$ of the single crystal 6 under growth, the shape at the boundary of the single crystal 6 and the melt 3 and the power of the heater 2 are inputted to the G arithmetic and logic unit 12 by which the temp. gradient $G(^{\circ}\text{C/m})$ in the crystal axis direction from the m. p. of silicon to 1300°C is determined. The temp. distribution calculation over the entire part of

the furnace inside is executed by the heat transfer calculation and the shielding and reflection of the radiation from the melt are so controlled that the ratio $V/G(\text{mm}^2/^{\circ}\text{C}, \text{min})$ attains a target value.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10152395 A**

(43) Date of publication of application: 09 . 06 . 98

(51) Int. Cl.

C30B 29/06
C30B 15/00
H01L 21/208

(21) Application number: **08326138**(22) Date of filing: **21 . 11 . 96**(71) Applicant: **KOMATSU ELECTRON METALS
CO LTD**

(72) Inventor:
SAISHOJI TOSHIAKI
NAKAMURA KOZO
KUBOTA TOSHIMICHI
TOMIOKA JUNSUKE

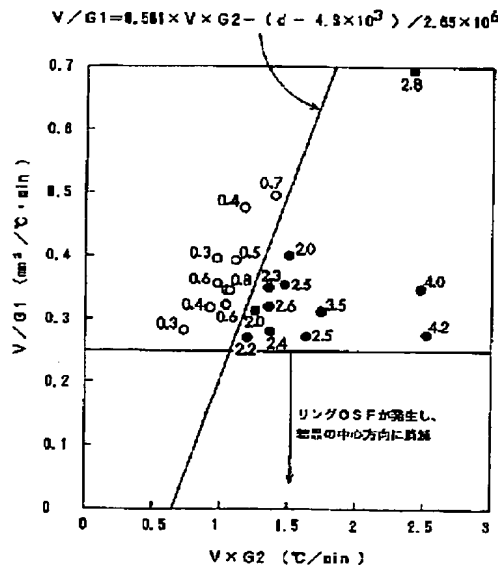
(54) **PRODUCTION OF SILICON SINGLE CRYSTAL**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a silicon single crystal by a CZ method by which a density of octahedral void faults being in as-grown silicon single crystal is decreased and further an wafer having an oxidation membrane excellent in compression-resistant characteristics is obtained.

SOLUTION: A crystal is grown by regulating a pulling up rate V (mm/min) of the crystal, temperature inclinations $G1(^{\circ}\text{C}/\text{mm})$ and $G2(^{\circ}\text{C}/\text{mm})$ in the crystalline axis direction within the temperature regions between the melting point of the silicon and 1300°C and between 1150°C and 1080°C respectively, and the density (d) ($1/\text{cm}^2$) of faults so as to satisfy the formulas $V/G1 > 0.581 \times V \times G2 - (d - 4.3 \times 10^3) / 2.65 \times 10^6$ and $V/G1 > 0.25$ in the method for producing a silicon single crystal. Thereby, the silicon single crystal having a density of the faults reduced to $< 1 \times 10^6/\text{cm}^3$ and excellent in compression-resistant characteristics of an oxide membrane and yield of devices is produced.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-152395

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51) Int.Cl.⁹
C 3 0 B 29/06
15/00
H 0 1 L 21/208

識別記号
5 0 2

F I
C 3 0 B 29/06 5 0 2 J
15/00 Z
H 0 1 L 21/208 P

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-326138

(22) 出願日 平成8年(1996)11月21日

(71) 出願人 000184713

コマツ電子金属株式会社

神奈川県平塚市四之宮2612番地

(72) 発明者 最勝寺 俊昭

神奈川県平塚市四之宮2612 コマツ電子金属株式会社内

(72) 発明者 中村 浩三

神奈川県平塚市四之宮2612 コマツ電子金属株式会社内

(72) 発明者 久保田 利通

神奈川県平塚市四之宮2612 コマツ電子金属株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶の製造方法

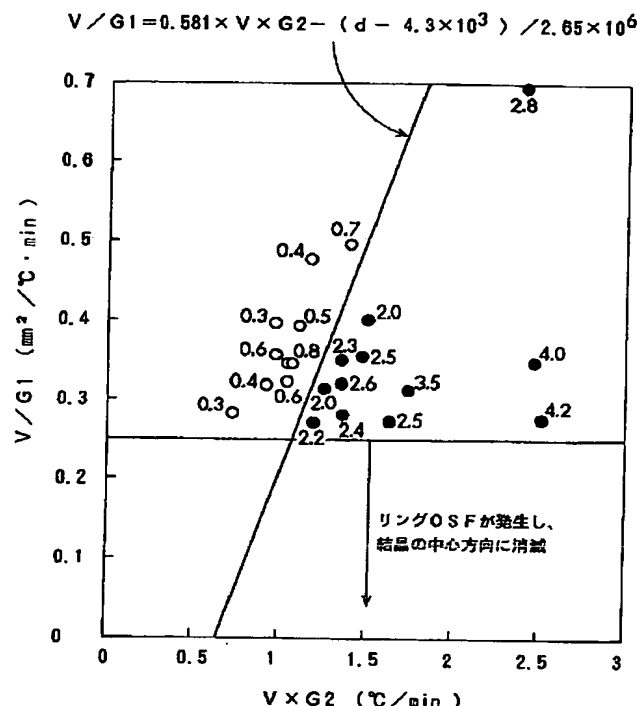
(57) 【要約】

【課題】 C Z 法による単結晶の製造において、as-grownシリコン単結晶中に存在する八面体状ボイド欠陥の密度低減を図り、酸化膜耐圧特性の優れたウェーハを得ることができるようにする。

【解決手段】 結晶引上速度をV (mm/min)、シリコンの融点～1300℃の温度範囲および1150℃～1080℃の温度範囲における結晶軸方向の温度勾配をそれぞれG1(℃/mm)、G2(℃/mm)とし、欠陥密度をd(個/cm³)としたとき、

$$V/G1 > 0.581 \times V \times G2 - (d - 4.3 \times 10^3) / 2.65 \times 10^6$$

で、かつ、 $V/G1 > 0.25$ となるようにV、G1、G2、dを定めて結晶を成長させる。これにより、欠陥の密度を 1×10^6 個/cm³未満に低減させ、酸化膜耐圧特性およびデバイス歩留りに優れたシリコン単結晶を製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 CZ法によるシリコン単結晶の製造において、結晶引上速度を V (mm/min)、シリコンの融点から 1300°C までの温度範囲における結晶軸方向の温度勾配を $G1$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)、 1150°C から 1080°C までの温度範囲における結晶軸方向の温度勾配を $G2$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)とし、八面体状ボイド欠陥の密度を d (個/ cm^3)としたとき、

$$V/G1 > 0.581 \times V \times G2 - (d - 4.3 \times 10^3) / 2.65 \times 10^6$$

で、かつ、

$$V/G1 > 0.25$$

となるように結晶を成長させることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、CZ法によるシリコン単結晶の製造方法に係り、特に、酸化膜耐圧特性の優れたシリコン単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコン単結晶は一般にCZ法を用いて製造されている。CZ法は、単結晶製造装置内に設置した石英るつぼに多結晶シリコンを充填し、石英るつぼの周囲に設けたヒータによって原料を加熱溶解した上、シードチャックに取り付けた種結晶を融液に浸漬し、シードチャックおよび石英るつぼを互いに同方向または逆方向に回転しつつシードチャックを引き上げてシリコン単結晶を所定の直径および長さで成長させる方法である。

【0003】赤外線散乱光トモグラフィで調査すると、CZ法を用いて製造されたas-grownシリコン単結晶中に八面体状ボイド欠陥（以下LSTDという）が検出される。LSTDは、ほとんどの単結晶中に 1×10^6 個/ cm^3 を超える密度で存在している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、デバイス構造の微細化、高集積化に伴い、酸化膜耐圧の信頼性が特に重要視されるようになってきている。図2はLSTD密度と酸化膜耐圧良品率との関係を示し、LSTD密度が 1×10^6 個/ cm^3 を超えると酸化膜耐圧良品率が50%以下に低下している。また、図3は酸化膜耐圧良品率とデバイスの信頼性不良率との関係を示したもの（Semiconductor Silicon(1994), 937-986）で、酸化膜耐圧良品率が約50%以下になると信頼性不良率が急激に上昇している。これらの点からLSTD密度の低減は、CZ法によるシリコン単結晶（以下CZ-Si単結晶という）の育成における最重要課題であり、as-grownCZ-Si単結晶中のLSTD密度を少なくとも 1×10^6 個/ cm^3 未満に低減させる必要がある。

【0005】従来から、酸化膜耐圧特性と関係のあるCZ-Si単結晶中の酸素析出物密度を低減する方法とし

て、単結晶の成長速度を 0.8 mm/min 以下で成長させる方法（たとえば特開平2-267195号公報参照）や、結晶成長速度を f_p (mm/min)としてシリコンの融点から 1300°C までの温度範囲における結晶軸方向の温度勾配を G ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)としたとき、 f_p/G で表される係数を $0.25 \text{ mm}^2/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}$ 以上にし、かつ、 1150°C から 1000°C までの温度範囲における冷却速度を 2.0°C/min 以下として単結晶を成長させる方法（たとえば特開平8-12493号公報参照）等が提案されている。

10

【0006】上記特開平8-12493号公報によるシリコン単結晶の製造方法は、ウェーハに加工した後の熱酸化処理によって発生するリング状の酸素誘起積層欠陥（以下リングOSFという）の外径が、デバイス製造工程で使用されないウェーハ外周部に分布するように制御するためのパラメータとして f_p/G を用い、LSTDの密度を制御するためのパラメータとして 1150°C から 1000°C までの温度範囲における冷却速度を規定している。すなわち、独立した前記2つの目的に対してそれぞれパラメータを規格化している。

20

【0007】これに対し本発明者等は、LSTDの密度には結晶育成時の2つの温度帯、すなわちシリコンの融点から 1300°C まで、および 1150°C から 1080°C までの温度帯における冷却過程が影響している点に着目した。公知の文献、公報等から 1150°C から 1080°C や 1150°C から 1000°C など 1100°C 付近の温度帯における冷却速度のパラメータがLSTD密度に影響を与えていることはいうまでもないが、結晶引上速度/（融液 $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度勾配）なるパラメータも寄与率は小さいながらLSTD密度に影響している。従って、LSTD密度を厳密に制御するには前記2つのパラメータを考慮しなければならない。

30

【0008】本発明は上記着眼点に基づいてなされたもので、as-grownCZ-Si単結晶中に存在するLSTD密度の低減を図り、ゲート酸化膜耐圧特性の優れたウェーハを得ることができるシリコン単結晶の製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

40

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、CZ法によるシリコン単結晶の製造において、結晶引上速度を V (mm/min)、シリコンの融点から 1300°C までの温度範囲における結晶軸方向の温度勾配を $G1$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)、 1150°C から 1080°C までの温度範囲における結晶軸方向の温度勾配を $G2$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)とし、LSTD密度を d (個/ cm^3)としたとき、

$$V/G1 > 0.581 \times V \times G2 - (d - 4.3 \times 10^3) / 2.65 \times 10^6$$

で、かつ、

50

$$V/G1 > 0.25$$

となるように結晶を成長させることを特徴としている。

【0010】

【発明の実施の形態および実施例】上記構成によれば、目標値として設定したLSTD密度を実現するために必要なシリコン単結晶の冷却条件、すなわち結晶引上速度に対するシリコン融点から1300℃までと、1150℃から1080℃までの2つの温度範囲における結晶軸方向の温度勾配を算式を用いて求めることにしたので、算出した冷却条件で単結晶を引き上げればLSTD密度の小さいシリコン単結晶が得られる。

【0011】次に、本発明に係るシリコン単結晶の製造方法の実施例について図面を参照して説明する。シリコン単結晶に発生する欠陥と結晶育成時の冷却過程との関連については、数多くの報告がなされているが、本発明で取り上げた結晶引上速度をV (mm/min)、シリコンの融点から1300℃までの温度範囲における結晶軸方向の温度勾配をG1 (℃/mm)、1150℃から1080℃までの温度範囲における結晶軸方向の温度勾配をG2 (℃/mm)としたとき、V/G1、V×G2なるパラメータと結晶欠陥との関係については既にいくつかの報告例がある。まず、V/G1については、結晶の直径方向におけるリングOSFの発生位置を決定するパラメータとして、Materials Science Forum Vols. 196-201 (1995) pp. 1713-1718およびJournal of Crystal Growth 151 (1995) 273-277で報告されている。このリングOSFがウェーハ面内に存在すれば、デバイス製造に悪影響を及ぼすことはいうまでもないが、その外側領域についても転位欠陥の発生や重金属のゲッター能力の低下等の問題がある。従って、市場ウェーハのほとんどはV/G1をある臨界値以上にしてリングOSFの内側領域で製造されたものとなっている。

【0012】また、格子間シリコンによる2次欠陥であるA欠陥およびB欠陥もしくは空孔による2次欠陥であるD欠陥といった発生欠陥の種類を決定することも報告されている (Journal of Crystal Growth 59 (1982) 625-643) ことから、前記パラメータが結晶育成時に導入される点欠陥 (格子間シリコンと空孔) の濃度を左右し、空孔の凝集体と考えられているLSTDの形成過程に少*

* ならず影響を与えていることが想定される。

【0013】V×G2は、育成中のシリコン単結晶の1150℃～1080℃における冷却速度であり、この冷却速度とLSTD密度との間により相関関係があることがMaterials Science Forum Vols. 196-201 (1995) pp. 1707-1712で報告されている。本発明者等もLSTDが1150℃～1080℃の温度帯で形成され、その温度帯の冷却速度を遅くすることによってLSTDの密度が低減することを確認している。

10 【0014】そこで、本発明者等は、種々の条件で引き上げられた単結晶のLSTD密度とV/G1およびV×G2との関係について調査した。その結果、LSTD密度にはV/G1およびV×G2が関与していることが分かり、LSTD密度dを 1×10^6 個/cm³未満にまで低減させるには、

$$V/G1 > 0.581 \times V \times G2 - (d - 4.3 \times 10^3) / 2.65 \times 10^6$$

の領域で結晶を成長させる必要があることを発見した。また、前述したようにV/G1は、リングOSFの発生位置を決めるパラメータでもあるため、リングOSFが結晶の外周側に消滅するようにV/G1 > 0.25の条件を同時に満たす必要がある。

20 【0015】V/G1およびV×G2をパラメータとして、本発明による製造方法10水準と従来法12水準、計22水準の製造条件でシリコン単結晶を育成した。このシリコン単結晶は、多結晶シリコンにホウ素をドーブし、結晶径100～200mm、結晶方位<100>の単結晶を異なる製造装置および炉内ホットゾーンで引き上げたものである。結晶引上速度VおよびV/G1、V×G2、LSTD密度の値は表1に示す通りである。本発明の実施例の場合、LSTD密度dを目標値として設定し、これを実現するためのV、V/G1およびV×G2を算出した上、これらを製造条件とした。従来法による実施例の場合は結晶引上速度V、温度勾配G1およびG2を適宜定め、得られたシリコン単結晶のLSTD密度を測定した。

【0016】

【表1】

区分	水準	製 造 条 件			LSTD密度 d ($\times 10^6/\text{cm}^3$)
		引上速度 V (mm/min)	$V \times G2$ ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	$V/G1$ ($\text{mm}^2/^\circ\text{C min}$)	
本発明の実施例	A	0.7	1.4	0.4952	0.7
	B	0.53	1.0027	0.3549	0.6
	C	0.64	1.0927	0.3943	0.5
	D	0.64	0.9532	0.3943	0.3
	E	0.8	1.1667	0.4786	0.4
	F	0.64	1.0927	0.3429	0.8
	G	0.65	1.0581	0.3424	0.8
	H	0.58	0.9022	0.3211	0.4
	I	0.59	0.7121	0.2845	0.3
	J	0.75	1.0294	0.3214	0.6
従来法の実施例	K	0.83	1.6154	0.2732	2.5
	L	1.17	2.4818	0.3447	4.0
	M	0.72	1.3622	0.2829	2.4
	N	0.7	1.4848	0.3563	2.5
	O	0.75	1.5012	0.3984	2.0
	P	0.7	1.3611	0.35	2.3
	Q	0.8	1.75	0.3125	3.5
	R	1	2.5	0.2768	4.2
	S	0.64	1.3576	0.3257	2.6
	T	0.65	1.2639	0.3134	2.0
	U	0.78	1.187	0.2716	2.2
	V	1.3	2.3947	0.6964	2.8

【0017】表1に記載した製造条件によって得られたシリコン単結晶における $V/G1$ および $V \times G2$ とLSTD密度との関係を図1に示した。同図の○はLSTD密度が 1×10^6 個/ cm^3 未満、●はLSTD密度が 1×10^6 個/ cm^3 を超えるものを示す。これらの境界線は、

$$V/G1 = 0.581 \times V \times G2 - (d - 4.3 \times 10^3) / 2.65 \times 10^6$$

に基づく直線である。また、プロットした各点の近傍に記載した数字は、LSTD密度($\times 10^6$ 個/ cm^3)である。なお、 $V/G1 < 0.25$ ではリングOSFが発生し、 $V/G1$ の値が0に近づくにつれて結晶の中心方向に消滅する。本発明の条件を満たす範囲で製造された単結晶のLSTD密度は、いずれも 1×10^6 個/ cm^3 未満に低減していることが分かる。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、as-grown CZ-Si単結晶のほとんどに存在し*

30 *ている八面体状ボイド欠陥の密度を厳密に制御して所望の値に低減するため、シリコン融点から 1300°C までおよび 1150°C から 1080°C までの2つの温度範囲における結晶引上条件を決定する算式を定めた。そして、この算式に基づいて得られた冷却条件を満足する結晶引上速度で単結晶の引き上げを行うことにしたので、欠陥密度を 1×10^6 個/ cm^3 未満に低減させ、酸化膜耐圧特性およびデバイスの歩留りに優れたCZ-Si単結晶を製造することが可能となる。

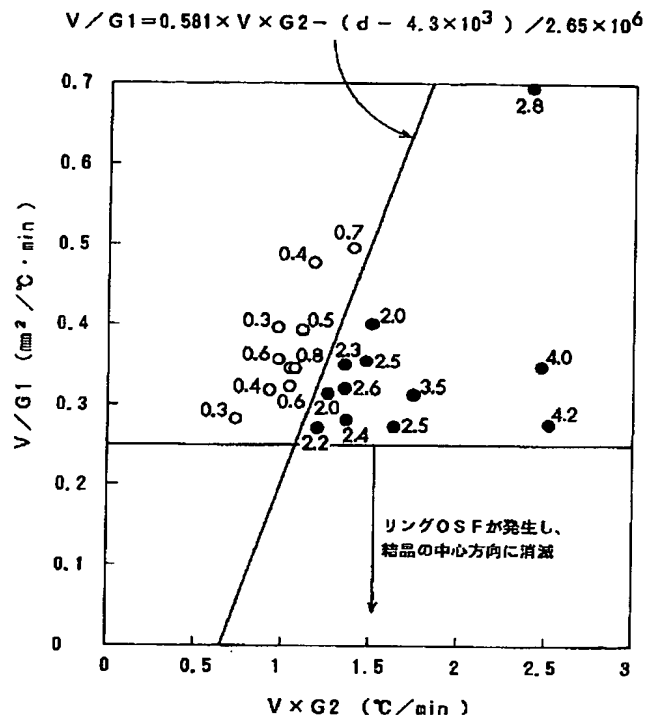
【図面の簡単な説明】

【図1】 $V/G1$ および $V \times G2$ とLSTD密度との関係を示す図である。

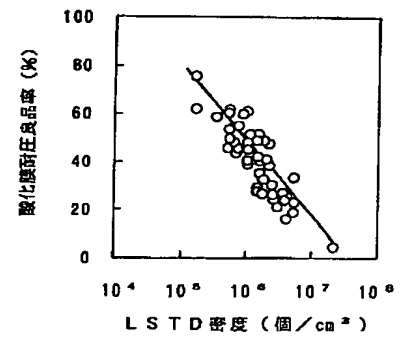
【図2】as-grown CZ-Si単結晶中に存在するLSTD密度と酸化膜耐圧良品率との関係を示す図である。

【図3】酸化膜耐圧良品率とデバイスの信頼性不良率との関係を示す図である。

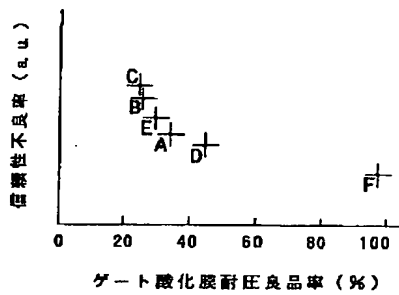
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 富岡 純輔
神奈川県平塚市四之宮2612 コマツ電子金
属株式会社内